

Fernando Wruck

**ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO
ENERGÉTICA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE PEROVSKITA**

Trabalho de Conclusão de Curso
submetido ao Departamento de
Engenharia Elétrica e Eletrônica da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Eletrônica
Orientador: Prof. Dr. Carlos Renato
Rambo

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Wruck, Fernando

Análise da variação da eficiência de conversão
energética de células fotovoltaicas de perovskita /
Fernando Wruck ; orientador, Carlos Renato Rambo,
2018.

68 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico, Graduação em Engenharia Eletrônica,
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

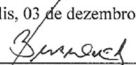
1. Engenharia Eletrônica. 2. Células solares de
perovskita. 3. Simulação de eficiência. I. Rambo,
Carlos Renato. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Graduação em Engenharia Eletrônica. III.
Título.

Fernando Wruck

**ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO
ENERGÉTICA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE
PEROVSKITA**

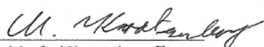
Esta trabalho de conclusão de curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Bacharel em Engenharia Eletrônica” e aprovado em sua forma final pela Banca Examinadora

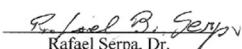
Florianópolis, 03 de dezembro de 2018.


Prof. Jefferson Luiz Brum Marques, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:


Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina


Manfred Kratzenberg, Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina


Rafael Serpa, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Aos meus pais Denise e Wilson. Aos meus irmãos Ricardo e Rafael (em memória) e a minha namorada Danielle.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais Denise Aparecida Wruck e Wilson Wruck, que sempre me incentivaram e me deram completo apoio nos estudos, colocando minhas necessidades acima à deles. Sem este suporte, certamente este dia não seria possível.

A minha namorada Danielle Ikeda que me acompanhou por todos esses anos, com muita paciência e compreensão pelos momentos de ausência. E aos meus amigos pelos momentos de descontração muitas vezes necessários para voltar aos estudos recuperado.

Aos todos os professores que se dedicam a ensinar, em especial ao meu orientador Carlos Renato Rambo, que me proporcionou a oportunidade de fazer parte de sua equipe de pesquisa.

A todos os companheiros do LAMATE, que sempre se mostraram a minha disposição quando necessitei de ajuda. Em especial Manfred Kratzenberg pelo acompanhamento e ensino durante todo este trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a análise da variação da eficiência energética de células fotovoltaicas de perovskita, através da simulação das equações analíticas que descrevem as correntes para um modelo de célula p-i-n. As simulações uni e bidimensionais realizadas em MATLAB® mostraram as características não lineares e as correlações entre as variáveis, identificando e auxiliando no processo para alcançar a máxima eficiência simulada de 27% para junção simples. Os gráficos apresentados nos resultados comprovam a forte degradação na eficiência provocado pela velocidade de recombinação superficial nas camadas condutoras e a participação vital da tensão entre camadas, no processo de deriva de elétrons e buracos. Também observamos e discutimos a otimização da eficiência pelo estreitamento da camada coletora de fótons, e como isso é possível através da adição de nano-partículas, responsáveis por aprisionar os fótons e reduzir o comprimento de onda médio coletado. Este trabalho mostrou sua colaboração em processos de otimização de protótipos, onde após a extração de suas variáveis, é possível utilizar o conhecimento apresentado neste trabalho para identificar quais propriedades estão operando como fatores limitantes e assim direcionar esforços para otimização.

Palavras-chave: Célula perovskita. Otimização. Simulação.

ABSTRACT

This paper aimed to analyze the energy efficiency variation of perovskite photovoltaic cells by simulating the analytical equations that describe the currents for a p-i-n cell model. The uni- and bi-dimensional simulations performed in MATLAB® showed the non-linear characteristics and the correlations between the variables, identifying and assisting in the process to reach the maximum simulated efficiency of 27% for simple junction. The graphs presented in the results confirm the strong degradation in the efficiency caused by the superficial recombination velocity in the conducting layers and the vital participation of the tension between layers in the process of electron drift and holes. We also observed and discussed the optimization of efficiency by the narrowing of the photon collecting layer, and how this was possible through the addition of nano-particles, responsible for imprisoning the photons and reducing the collected average wavelength.

This work has shown its collaboration in processes of optimization of prototypes, where after the extraction of its variables, it is possible to use the knowledge presented in this work to identify which properties are operating as limiting factors and thus direct efforts for optimization.

Keywords: Perovskite solar cell . Optimization. Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do preço por Watt de células solares ao longo dos anos.....	23
Figura 2 – Lei de Swanson	24
Figura 3 – Cotação preço de células solares por Watt.....	24
Figura 4 – Esquemático simplificado de uma célula solar	25
Figura 5 – Representação por circuito equivalente de células solares:.....	27
Figura 6 – Curva I-V característica de células solares.....	27
Figura 7 – Ponto de operação	28
Figura 8 – Classificação tecnologia por geração	29
Figura 9 – Estrutura Perovskita	32
Figura 10 – Célula unitária $CH_3NH_3PbI_3$,	33
Figura 11 – Diagrama de energia para estruturas tradicionais de PSC (tipos 1, 2, 3 e 4).....	34
Figura 12 – Máxima eficiência como função da energia de <i>bandgap</i>	36
Figura 13 – Coeficiente de absorção para diferentes materiais ..	37
Figura 14 – Curva de ajuste.....	42
Figura 15 – Análise gráfica unidimensionais	46
Figura 16 – Influência da espessura da região de coleta na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula	48
Figura 17 – Influência da velocidade de decaimento médio de onda na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula	50
Figura 18 – Influência do coeficiente de difusão de buracos na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula	51
Figura 19 - Influência do coeficiente de difusão de elétrons na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula	53
Figura 20 - Influência da tensão de <i>built-in</i> na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula.....	54
Figura 21 – Resultado para simulação bidimensional para as demais possíveis combinações sobre a eficiência energética da célula.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de simulação.....	43
--------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

W – Região de depleção
 (e^-/h^+) - par elétron buraco
 V_{oc} - Tensão de circuito aberto
 I_{ph} - Corrente de curto-circuito
CS – Célula solar
DDP – Diferença de potencial
 V_{bi} – Tensão de junção
 I_D ou J_{Dark} - Corrente de diodo / Corrente de recombinação
MPP – Máximo ponto de eficiência
FF – Fator de qualidade (*fill factor*)
 η – Eficiência energética
TFSC – Célula solar de filme fino
PSC – Célula de perovskita
HTL – Camada condutora de buracos
ETL – Camada condutora de elétrons
 E_g – Energia de bandgap
FB – Fator de expansão
 S_f – Velocidade de recombinação frontal
 S_b – Velocidade de recombinação de fundo
 Δn – Número de cargas minoritárias (elétrons)
 Δp – Número de cargas minoritária (buracos)
 D_n – Velocidade de deriva de elétrons
 D_p – Velocidade de deriva de buracos
 λ_{ave} – Distância média percorrida pela onda antes de ser absorvida
 t_0 – Espessura da camada absorvedora de fótons

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	CÉLULAS SOLARES	21
2.1.1	Histórico.....	21
2.1.3	Funcionamento	24
2.1.4	Corrente de Diodo	26
2.1.5	Medida de qualidade e eficiência	27
2.2	Tipos de células.....	29
2.2.1	Primeira Geração: Células cristalinas de silício	29
2.2.2	Segunda Geração: Células de filme fino	30
2.2.3	Terceira Geração.....	31
2.2.3.1	Células de perovskita	31
2.2.3.1.1	Arquiteturas.....	33
2.3	Máxima eficiência em células solares	35
2.3.1	Energia de Bandgap.....	35
2.3.2	Efeitos de não idealidade	37
2.3.3	Camada transportadora de carga.....	37
3	METODOLOGIA	39
3.1	MODELO ANALÍTICO	39
3.2	OTIMIZAÇÃO	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Otimização unidimensional.....	45
4.2	Otimização bidimensional.....	48
	REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

Segundo agência internacional de energia [1], os sistemas de produção de energia eólica e fotovoltaica são os que mais vêm crescendo. Em 2015, a geração de energia adicional através de sol e vento, quase supriu a demanda elétrica adicional no mesmo período.

Ainda segundo [1], este comportamento é explicado principalmente pela queda drástica nos custos de produção de energia por estes meios nos últimos anos, onde no período de 2008 a 2015, houve uma queda média de custos de 30% para energia eólica e 80% para solar. Esta queda veio pelo avanço da tecnologia provocado pelo aumento de investimentos em energias renováveis, devido a crescentes preocupações com emissão de gases CO₂, geração de resíduos tóxicos provenientes da queima de combustíveis fósseis e a necessidade da diversificação da rede de geração de energia pela crescente demanda.

O Brasil é o maior produtor de energia da América Latina. As hidroelétricas são a maior fonte geradora e sofreram uma grande expansão de capacidade entre os anos de 2003 e 2014, com uma média de 4.300 megawatts por ano. Infelizmente, esta crescente expansão está limitada a disponibilidade de recursos naturais; novas hidrelétricas exigem cada vez mais área de inundação, impactando no ecossistema local. A limitação de recursos, aliada à necessidade de diversificação da rede geradora de energia, a fim de evitar futuras crises energéticas provocadas por secas, lança ao Brasil a necessidade de se explorar novas fontes de energia renováveis.

A localização geográfica do Brasil na região tropical do globo, fornece acesso uma média anual de radiação horizontal de 1800 kWh/m² [2]. Estas condições são favoráveis à implantação de campos de geração de energia solar, que, aliados com as novas fazendas de energia eólicas, poderiam suprir a crescente demanda do sistema energético brasileiro.

A motivação para realização deste trabalho, vem do desejo de cooperar nas pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias para geração de energia renováveis, cada vez mais eficientes e baratas, contribuindo para possíveis melhoramentos nas matrizes elétricas do Brasil e mundo.

1.1 OBJETIVOS

Verificar o comportamento não linear na eficiência de células de perovskita, com a variação das propriedades que influenciam na

eficiência, através de simulação das equações analíticas que descrevem seu comportamento.

Este estudo será realizado para obter uma maior compreensão comportamental da eficiência de conversão energética provocada pela variação em seus parâmetros, e será realizado através de simulações de otimização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÉLULAS SOLARES

2.1.1 Histórico

O primeiro cientista a observar o fenômeno fotovoltaico experimentalmente foi o francês Edmond Becquerel, que em 1839, expôs à luz uma célula eletrolítica de cloreto de prata em solução ácida, gerando tensão e corrente[3][4][5].

Em 1876 nasce a ideia de célula solar quando os Britânicos William Grylls Adams e seu aluno Richard Evans Day expuseram selênio a luz, produzindo corrente elétrica. Embora a quantidade de energia produzida era insuficiente para ativar um equipamento elétrico, eles provaram ser possível produzir energia elétrica através de células solares sólidas[4][6].

O primeiro painel solar foi construído e instalado em um telhado para testes de geração elétrica pelo americano inventor Charles Fritts em 1883. Ele cobriu selênio com uma fina camada de ouro, produzindo a primeira célula solar funcional que apresentou eficiência de 1%. A baixa eficiência e o alto custo de produção inibiu a proliferação destes painéis, porém a tecnologia se mostrou útil em sensores fotossensíveis[6][7].

Apesar do fenômeno ser conhecido a muitos anos, a geração de corrente elétrica por alguns materiais ao serem atingidos pela irradiação de luz, só foi explicado em 1905 por Albert Einstein em sua publicação *“Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light”*, onde descreve que a luz contém pacotes de energia “quantus de luz”, hoje conhecido por fótons. Sua teoria sobre os fótons foi a principal contribuição científica que o levou a ganhar em 1921 o prêmio Nobel em física[7][8].

Abril de 1954, após 13 anos da invenção da junção p-n pela Bell laboratories, é considerada a data de nascimento dos painéis solares para uso prático. O engenheiro Daryl Chapin (Bell Laboratories), procurava na energia solar a solução para a alimentação de sistemas de telefonia localizadas em regiões remotas, suas pesquisas estavam voltadas em células solares de selênio, porém estas se mostravam pouco eficazes. Calvin Fuller e Gerald Pearson (Bell Laboratories), trabalhavam no estudo das propriedades de junções p-n de silício (sendo gálio e lítio os dopantes “p” e “n” respectivamente) quando descobriram que este material gerava uma corrente considerável (maior que selênio) ao ser exposto a luz. Após esta descoberta, os três trabalharam juntos até que no

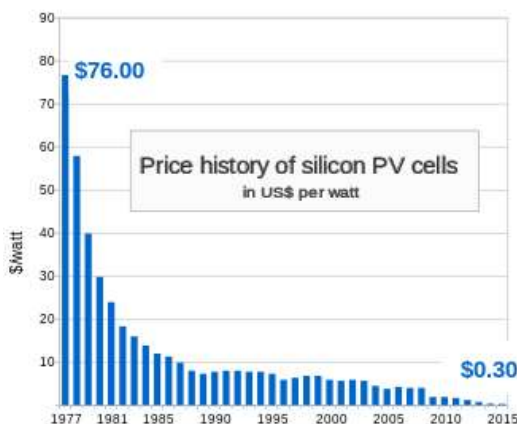
dia 25 de abril de 1954 anunciaram a nova invenção batizada de “bateria solar”, uma célula solar de silício com junção p-n (dopante “p” arsênio – dopante “n” boro) e eficiência de 6%. Levou ainda vários anos para o início da popularização do uso de painéis solares para geração de energia em grande escala, devido ao valor elevado de USD/W, porém teve grande importância para astronomia, onde em 1958 o primeiro satélite equipado com painéis solares foi lançado[6][7][8].

O uso de painéis solares em satélites continua sendo a principal fonte de energia destes dispositivos, pois apresenta a melhor relação de capacidade energética por peso. Embora a utilização da tecnologia em satélites tenha impulsionado seu avanço tecnológico, em contra partida, forçou a manutenção do alto preço e inviabilizou seu uso para aplicações terrestres, já que a indústria espacial tinha poucas opções e estava disposta a pagar pelas melhores células possíveis, não existindo razão para o desenvolvimento de células menos eficientes e consequentemente mais baratas [9].

Somente a partir de meados da década de 70, com o avanço dos circuitos integrados que baratearam e melhoraram o processo de fabricação de *wafers* de silício e a crise do petróleo, que trouxeram investimentos para o desenvolvimento de células de uso terrestre, e que o preço caiu pela primeira vez abaixo da barreira dos \$100/W (valor corrigido) [10].

A Figura 1 mostra a queda no custo dos painéis solares ao longo das últimas décadas, esta queda ultrapassa os 99%, caindo de 76 dólares em 1977 para 30 centavos de dólar em 2015.

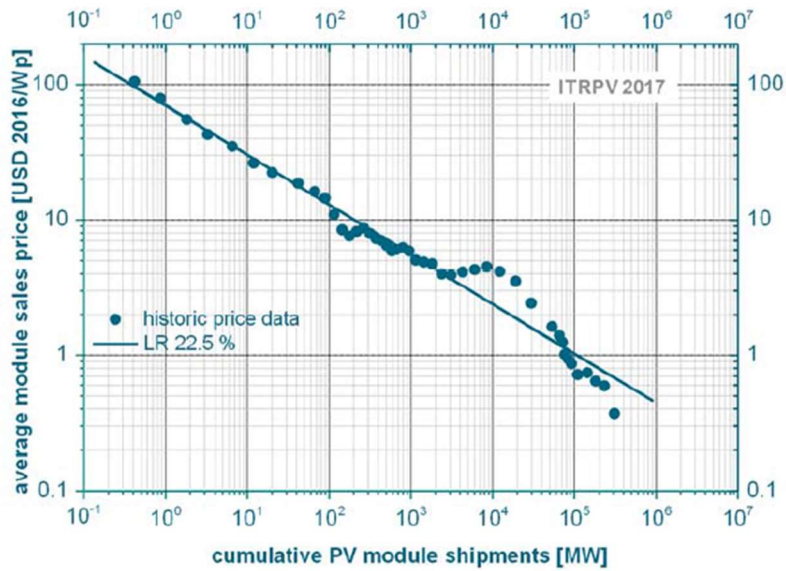
Figura 1 – Evolução do preço por Watt de células solares ao longo dos anos



Fonte: [10]

O queda gradativa no custo se dá principalmente pelo aperfeiçoamento no processo de manufatura, na melhoria da eficiência e no aumento da demanda e consequentemente na produção. A queda no preço segue a lei de Swanson, onde o preço reduz a uma taxa de 20% sempre que a capacidade de produção dobra [11], veja Figura 2. A queda brusca na década de 90 ocorreu principalmente pela vinda das células de poli-silício, que embora a eficiência seja menor que nas de mono-silício, seu custo de fabricação é reduzido. Pode ser observada mais uma queda considerável em 2004, que pode ser explicado pela redução de silício utilizado na sua fabricação, dado o custo elevado desta matéria-prima, e mais uma queda considerável próximo a 2010, quando a demanda na Europa reduziu drasticamente, principalmente causado pela Alemanha [12], enquanto as fabricas chinesas continuavam a crescer a todo vapor. Na data deste trabalho, o preço da célula/Wat era de (USD) 0.103 para poli-silício e (USD) 0.13 para mono-silício (Figura 3).

Figura 2 – Lei de Swanson



Fonte: [11]

Figura 3 – Cotação preço de células solares por Watt

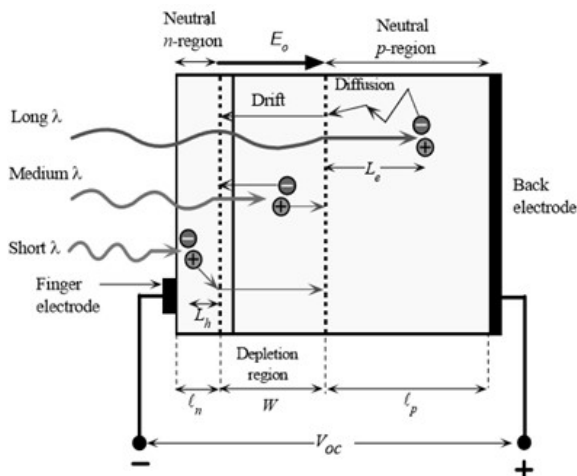
Cell (Per Watt)		2018/10/11 update				
	Item	High	Low	Avg	Chg	Chart
	Multi-Si Cell (RMB)	0.910	0.880	0.890	▲ (2.3 %)	
	Multi-Si Cell (USD)	0.133	0.102	0.103	▼ (-0.96 %)	
	Mono-Si Cell (RMB)	1.060	1.000	1.020	▲ (2 %)	
	Mono-Si Cell (USD)	0.132	0.117	0.130	— (0 %)	
	High Efficiency Mono-Si Cell (RMB)	1.190	1.110	1.150	— (0 %)	
	High Efficiency Mono-Si Cell (USD)	0.159	0.150	0.155	— (0 %)	

Fonte: [13]

2.1.2 Funcionamento

Para compreender o princípio de funcionamento de uma célula solar, um esquemático simplificado de uma típica célula é apresentado em Figura 4 a seguir.

Figura 4 – Esquemático simplificado de uma célula solar



Fonte: *Optoelectronics and Photonics* [14]

A construção básica se aproxima muito a de um diodo comum, com junção p-n sobre uma pastilha de silício, onde a camada n é altamente dopada e muito fina. A junção p-n cria uma região de depleção (W), ou neutra, que se aprofunda por uma pequena faixa da camada de n e se estende profundamente na camada p. Assim, a concentração de cargas positivas em p e de cargas negativa em n, criam uma diferença de potencial, consequentemente um campo elétrico que aponta de p para n [15].

$$E_0 = \frac{dV}{dl} \quad (1)$$

Onde:

V = Diferença de Potencial entre camadas “p” e “n”

l = Extensão da zona de depleção

Quando exposto a luz, fótons com comprimento de onda λ atingem a célula, eles atravessam a fina camada n e são absorvidos na região de depleção W com energia suficiente para gerar um par elétron-buraco (e^-/h^+) (teoria de bandas [16]). Estes elétrons e buracos são então

transportados com ajuda de E_0 até as camadas condutoras n e p respectivamente. Caso os eletrodos desta célula estejam em aberto, o acúmulo de cargas nos terminais gera uma diferença de potencial. (tensão de circuito aberto (V_{oc})). No caso de curto-circuito entre os eletrodos, os elétrons atravessam os conectores e se recombinam com as lacunas no eletrodo de fundo (corrente de curto-circuito (I_{ph}))[14].

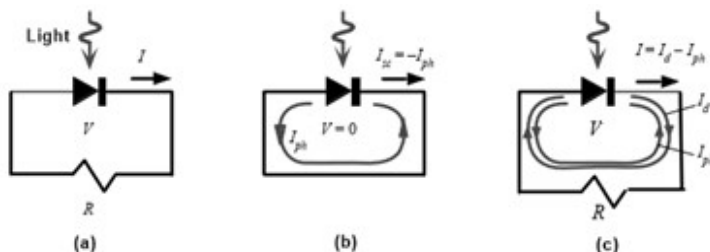
2.1.3 Corrente de Diodo

A Figura 5 a seguir, mostra a representação de circuito equivalente para as três possíveis conexões da célula solar (CS). Em “a”, a célula, representada pelo símbolo do diodo, está conectada a uma resistência muito alta (circuito aberto), neste caso não há passagem de corrente e a célula está operando no ponto V_{oc} . Se o circuito está em estado de curto circuito “b”, a diferença de potencial (DDP) sobre o diodo equivalente é zero, e nesse caso, a única corrente atuando sobre o circuito é I_{ph} , pois esta corrente depende apenas da incidência de fótons sobre a região de depleção W e de E_0 , quanto maior a incidência de fótons, maior é a corrente I_{ph} . Quando conectado a uma resistência R “c”, a passagem da corrente I_{ph} pelo circuito, gera uma DDP sobre o diodo, esta, se opõe a tensão da junção p-n (V_{bi} – *do inglês: Built – in*) forçando a injeção e difusão de cargas minoritárias, semelhante ao que ocorre nos diodos quando a tensão de condução é atingida, esta corrente é conhecida como corrente de diodo (I_d ou J_{dark}). A corrente total no circuito é então dada pela soma destas duas correntes eq. (2), e mostrada na Figura 6.

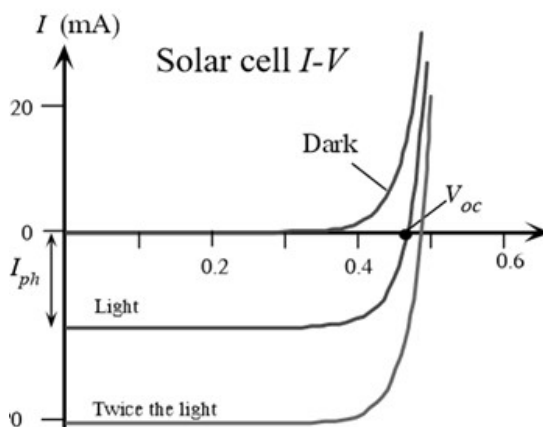
$$I_{luz} = I_{ph} - I_d \quad (2)$$

O ponto onde a curva toca o eixo das coordenadas resulta na corrente de curto circuito I_{ph} , e o ponto onde a curva cruza o eixo das abscissas resulta na tensão de circuito aberto, em que I_{ph} é igual em módulo a I_d .

Figura 5 – Representação por circuito equivalente de células solares:



Fonte: [14] Figura 6 – Curva I-V característica de células solares



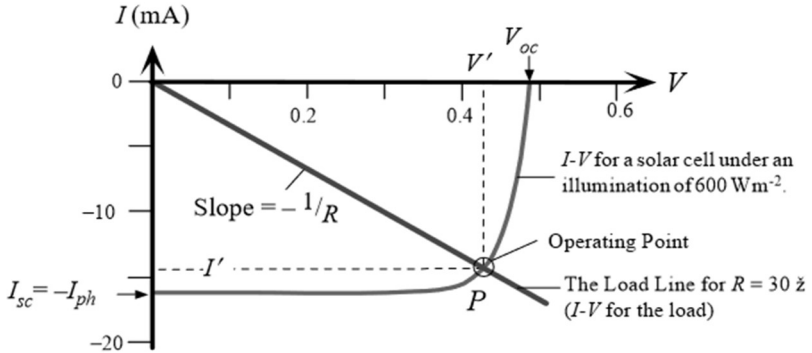
Fonte: [14]

2.1.4 Medida de qualidade e eficiência

Quando conectado a uma carga R , a tensão e a corrente sobre esta resistência são as mesmas da junção p-n. Porém, devido a corrente fluir no sentido oposto ao convencional, ponto de maior potencial para o menor, a curva de potência para essa carga resistiva apresenta coeficiente angular negativo. Veja Figura 7 a qual mostra a curva de corrente característica da célula. Como a corrente e a tensão sobre ambos os dispositivos são as mesmas, o ponto de operação do circuito é encontrado pela intersecção destas curvas, a potência gerada então é calculada pela área formada entre I' e V' , para aumentar esta área, pode-se intensificar

a intensidade de luz ou variar a resistência de carga (a fim de mudar o ponto de operação).

Figura 7 – Ponto de operação



Fonte: [14]

Em uma célula ideal, o máximo ponto de operação (MPP, do inglês – *Maximal Power Point*) deveria ser $I' = I_{sc}$ e $V' = V_{oc}$. A característica exponencial da corrente de diodo não permite que este ponto seja atingido na prática. Uma das formas de avaliar a qualidade de uma célula solar, é calcular o quanto ela se aproxima desse ponto de operação ideal, esta medida de qualidade é conhecida como fator de preenchimento (*FF*, do inglês: *fill factor*):

$$FF = \frac{I'V'}{I_{sc}V_{oc}} \quad (3)$$

Outra medida importante da qualidade da célula é o cálculo de eficiência, onde a curva de corrente da célula é medida sobre a irradiação de uma fonte de luz normalizada (I_n), cuja intensidade esta equivalente a uma irradiação solar de 1000 W/m^2 , com espectro correspondente a uma massa de ar (air mass) de $AM = 1.5$ e temperatura de 25°C . Assim a eficiência (η) é dada pela razão entre potência gerada e a potência incidente:

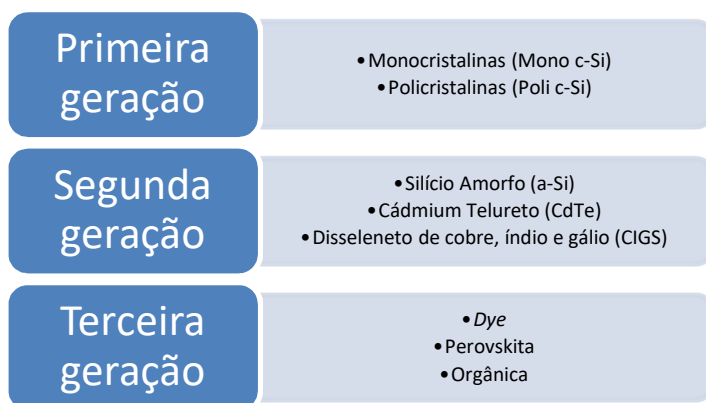
$$\eta(\%) = \frac{P_{out}}{P_{in}} \cdot 100 = FF \cdot \frac{I_{sc} \cdot V_{oc}}{I_n} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde I_{sc} está em unidade de $[A/m^2]$.

2.2 Tipos de células

Existem diversos tipos de PV comerciais e várias que ainda prometem chegar nos próximos anos, cada uma apresentando vantagens e desvantagens, ou aplicações específicas. Grande parte é projetada para captar a luz solar na superfície terrestre, embora aplicações espaciais exijam características diferentes. Atualmente, as células solares podem ser classificadas em três grandes grupos, primeira, segunda e terceira geração, esta classificação avalia o material utilizado, o processo de fabricação e a maturidade da tecnologia. A Figura abaixo classifica as principais tecnologias encontradas no mercado nas três categorias:

Figura 8 – Classificação tecnologia por geração



Fonte: Adaptado de [17]

2.2.1 Primeira Geração: Células cristalinas de silício

A mais antiga das gerações, surgiu com a revolução da eletrônica, dada ao início da utilização de silício como semicondutor em componentes eletrônicos. Também conhecido como convencional, tradicional ou tecnologia-*wafers*, é a mais antiga das três gerações, com a primeira célula de silício sendo fabricada em 1954 pela *Bell Laboratories* com eficiência de 6%[6]. Células cristalinas de silício permanecem a tecnologia mais utilizada e eficiente (para junção simples) disponível

comercialmente, sendo responsável por 95% da produção de energia solar do mundo em 2017 [18].

Células monocristalinas de silício (mono-Si) são fabricadas sobre wafers de silício, cuja rede cristalina é contínua e quase sem impurezas, estes wafers são fabricados através de um processo conhecido por Czochralski, onde cilindros maciços com mais de 2 metros e 300mm de diâmetro são produzidos e então fatiados em espessuras de poucas centenas de micrometros[19]. Células de mono-Si apresentam eficiência (η) entre 15-22% [20] com máxima de $26.7 \pm 0.5\%$ (AM1.5 espectro (1000 W/m^2) a 25°C) [21]. Apesar de apresentar a melhor relação de produção energética por área instalada (W/A), mono-Si representa apenas cerca de 30% da produção de energia total, o custo no processo de purificação do silício e na produção dos *wafers* encarece o valor do watt produzido ($\text{\$/W}$)[22].

A base para células policristalinas de silício (poli-Si) é produzido através de um processo conhecido como Siemens[23]. Sua composição é menos pura comparada a mono-Si e este processo gera *metal flake effect*, um dos motivos pela queda de eficiência. Este modelo apresenta uma média de eficiência entre 13-17% [20] com máxima registrada de $22.3 \pm 0.4\%$ (AM1.5 espectro (1000 W/m^2) a 25°C) [21] e tempo estimado de vida de 25 anos. Apesar da ligeira queda em η , poli-Si representa a tecnologia empregada na maioria dos painéis solares produzidos, cerca de 60%, pois a relação $\text{\$/W}$ supera a dos painéis mono-Si, em contra partida requer maior área instalada[22].

2.2.2 Segunda Geração: Células de filme fino

Recebem este nome por serem fabricadas pela deposição de sucessivas camadas muito finas quando comparadas à células de c-Si, de apenas alguns micrômetros. Ao contrário da primeira geração, onde a célula é montada sobre estruturas cristalinas de maior custo proveniente ao processo de fabricação, células da segunda geração podem ser fabricadas através de deposição de finas camadas de materiais sobre extensas estruturas de vidro, metal e até mesmo plástico. A redução na espessura destas camadas e os diferentes materiais de base, permitem até mesmo a fabricação de painéis flexíveis, podendo ser instalados em diferentes estruturas. A minimização no uso de materiais (camadas finas) e a possibilidade de utilizar materiais baratos para o substrato da célula, torna esta tecnologia uma candidata interessante para sistemas de geração de energia residencial. Apesar do acréscimo em área instalada, resultado

leve queda na eficiência em comparação as tecnologias da primeira geração [23][17][20].

As células de filme fino (TFSC – do inglês: *Thin Film Solar Cell*) são comercializadas com diversas configurações, como telureto de cádmio (CdTe), disseleneto de cobre, índio e gálio (CIGS) e silício amorfo (a-Si). Apesar do avanço nas pesquisas com esses materiais levar a um aumento significativo na máxima eficiência, CdTe = $21.0 \pm 0.4\%$, CIGS = $22.9 \pm 0.4\%$ e a-Si = $10.2 \pm 0.3\%$ [21], sua produção não representa 10% nos últimos anos [22], a escassez de alguns materiais como o índio e telureto, ou a preocupação da possível contaminação por cádmio podem inviabilizar a produção em massa destes painéis [17].

2.2.3 Terceira Geração

O maior custo na produção de painéis solares da primeira geração, a escassez e toxicidade dos materiais utilizados na fabricação da segunda geração, criou o cenário ideal para o desenvolvimento da pesquisa e avanço da terceira geração. Esta nova geração de células emergentes vai pôr um novo caminho, com a utilização de diferentes materiais, orgânicos e híbridos, como pigmentos fotossensíveis impressos por métodos convencionais, tintas orgânicas, plásticos condutíveis e nano-materiais [17] [23].

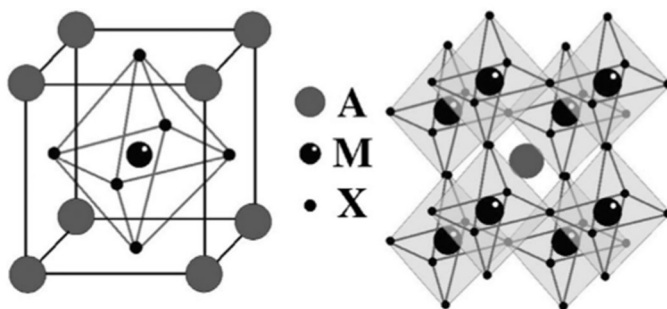
A utilização destes novos insumos permite uma eficiência sobre maior faixa de espectro, métodos de fabricação mais baratos e de maior reprodutibilidade que prometem transformar a terceira geração como a de melhor retorno financeiro [24], menor quantidade de resíduos tóxicos ao fim de vida e uma grande gama de aplicações. Apesar da eficiência energética destas novas células estarem se aproximando cada vez mais da eficiência das células de primeira e segunda geração, com orgânica $\eta = 11.2 \pm 0.3\%$ Dye $\eta = 11.9 \pm 0.4\%$ e destaque para perovskita $\eta = 20.9 \pm 0.7\%$ [21], esta tecnologia ainda sofre com problemas de degradação da camada de absorção provocados principalmente pelo efeito da umidade, temperatura e irradiação solar.

2.2.3.1 Células de perovskita

A palavra perovskita vem do mineral CaTiO_3 de estrutura cristalina, ao qual foi batizado em homenagem ao russo L.A. Perovski. Compostos que apresentam estrutura semelhante a CaTiO_3 levam o nome perovskita e podem ser representados de forma geral como AMX_3 , onde

M é um cátion de metal, X um óxido, haleto e A representa um cátion, pequeno suficiente para caber no espaço formado entre a junção dos oito octaedros adjacentes, e que equilibra a carga da estrutura (Figura 9 a,b) [25][26][27].

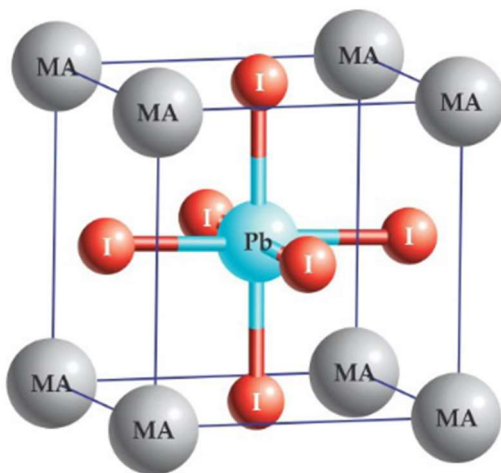
Figura 9 – Estrutura Perovskita



Fonte: [25]

Para uso em dispositivos eletrônicos, perovskitas orgânicas-inorgânicas (híbridas) foram desenvolvidas, nesta configuração A é substituído por um cátion orgânico, tipicamente CH_3NH_3 formando $CH_3NH_3MX_3$, onde M=Sn ou Pb e X=Cl, Br ou I. Apesar dessas propriedades permitirem o emprego em outros dispositivos como diodos emissores de luz, transistores de efeito de campo e células fotoeletroquímicas, sua principal utilização vem sendo empregada em dispositivos de células fotovoltaicas, onde estes dispositivos tem como camada absorvedora de fótons a perovskita, em grande parte, formada por $CH_3NH_3PbI_3$. A Figura 10 abaixo, mostra a estrutura cristalina para este composto híbrido.

Figura 10 – Célula unitária $CH_3NH_3PbI_3$.



Fonte: [28]

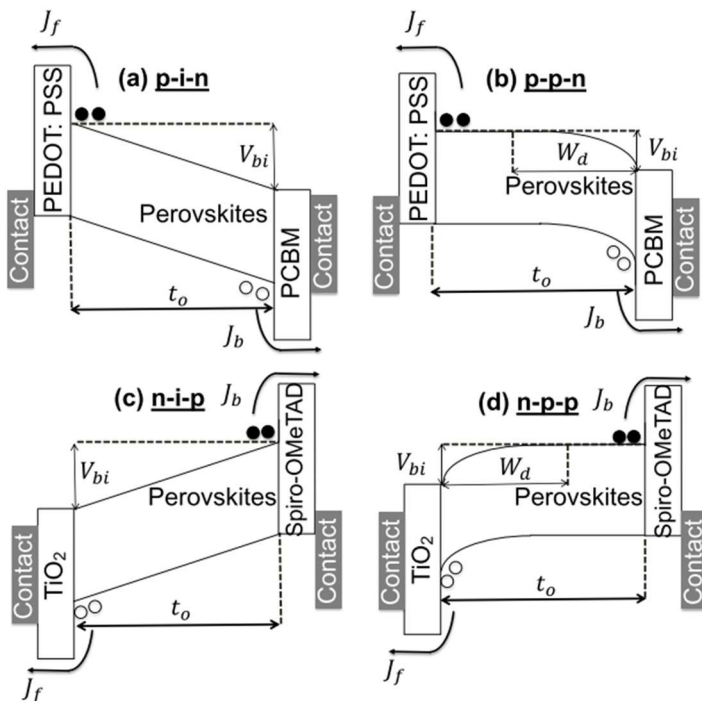
A difusão de elétrons e buracos tem participação crítica para alta eficiência na coleta de fótons. Em estruturas $CH_3NH_3PbI_3$ ocorrem recombinações consideráveis principalmente pelo número de armadilhas presentes nos contornos de grão e em sua superfície, defeitos pontuais na estrutura cristalina promovem muito pouco surgimento de *midgap traps states* [29][30]. Este problema é contornado pela adição de aditivos que aumentam o tamanho destes grãos e consequentemente diminuem o número de armadilhas. Em dispositivos com a presença de terminais de contato, a perovskita é responsável por apenas um quinto da recombinação total, isto ocorre pela alta mobilidade e tempo de vida de elétrons e buracos que resultam em uma difusão $> 175 \mu m$ [30][31][32].

2.2.3.1.1 Arquiteturas

A proposta principal das células híbridas é fornecer uma nova tecnologia na qual apenas materiais abundantes, de fácil obtenção, manipulação e com potencial para alta eficiência sejam utilizados [26]. Atualmente são quatro as principais arquiteturas utilizadas, tipo 1 p-i-n, tipo 2 p-p-n, tipo 3 n-i-p e tipo 4 n-p-p [24].

A forma na qual os quatro tipos de células são construídas se assemelham bastante e são mostradas na Figura 11 a seguir, juntamente com seu diagrama de energia.

Figura 11 – Diagrama de energia para estruturas tradicionais de PSC (tipos 1, 2, 3 e 4)



Fonte: [24]

Uma típica célula solar de perovskita (PSC) planar é fabricada utilizando como substrato uma placa de vidro (ou material transparente na qual a luz incide), sobre ela é depositada uma camada condutora transparente de buracos (HTL, do inglês: *Hole transport layer*) normalmente utilizado Spiro-OMeTAD ou PEDOT:PSS para estrutura invertida, cuja função é atuar como uma barreira, impedindo a passagem de elétrons e conduzindo os buracos até os contatos. A perovskita é então depositada sobre a camada “p”, as duas principais técnicas utilizadas neste processo são deposição por soluto juntamente com aditivos e calor que ajudam no crescimento dos grãos, seguido por uma fase de rotação

que torna a distribuição do material mais homogênea [32] ou por deposição via vapor, que permite camadas mais finas e homogêneas, evitando aparecimento de *pinholes*. Outras vantagens deste método são a capacidade de aplicar finas camadas em grandes áreas, maior controle de dopantes e maturidade do processo[32][26].

Sobre a perovskita é então utilizado uma camada condutora de elétrons e bloqueadora de buracos (ETL, do inglês: *Electron transport layer*), TiO_2 para estrutura padrão e PCBM na inversa [33][34][35][36][37][29].

Para as células p-p-n e n-p-p, dopantes do tipo p são adicionados nas camadas i de n-i-p e p-i-n. Como grande parte da perda de eficiência ocorre devido a recombinação entre os contados, a adição de dopantes “p” na estrutura da perovskita promove o surgimento de estados de oxidação em HTL que auxiliam no bloqueio de elétrons e transporte de buracos[38]. Por outro lado, resulta em uma diminuição do potencial interno da célula responsável pela difusão de e^-/h^+ [24].

2.3 Máxima eficiência em células solares

2.3.1 Energia de Band gap

Em um semiconductor ideal, apenas fótons com energia maior que a energia de band gap (E_g) são absorvidos, gerando um par elétron buraco. Assim, para ter maior eficiência quântica, o nível de E_g deve ser ajustado a um valor menor possível, afim de gerar a maior fotocorrente possível, tendo um aproveitamento de uma maior faixa do espectro de luz.

$$J_{ph} = e \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{AM1,5g}(E) dE \quad (5)$$

Onde:

$\Phi_{AM,5g}$ = Fluxo espectral de fótons

Porém, a capacidade de realizar trabalho não depende apenas do fluxo de elétrons, mas da energia e do fluxo de fótons incidentes. Quando um fóton com energia muito maior que E_g é absorvido, um elétron é excitado para a camada de condução, deixando um buraco na camada de valência, porém ele perde sua energia extra rapidamente através de calor e se acomoda próximo aos limites do *band gap*.

A equação (6) representa a tensão medida externamente, ela mostra a necessidade de um alto E_g para maximizar a energia extraída. Sendo assim, para uma boa eficiência, é preciso escolher um material com valor de band gap que promova o equilíbrio entre essas duas equações. A Figura 12 apresenta um gráfico que relaciona E_g e máxima eficiência (ideal).

$$eV = E_g - k_B T \ln \frac{N_C N_V}{np} \quad (6)$$

Onde:

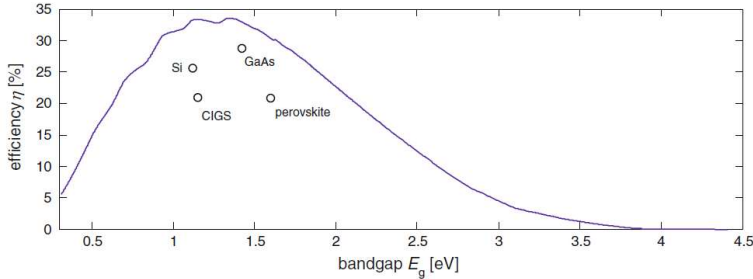
k_B = Constante de Boltzman

T = Temperatura

$N_C N_V$ = densidade de estados próximos a banda de valência e condução

n e p = densidade de elétrons e buracos, respectivamente (número de elétrons/buracos por volume)

Figura 12 – Máxima eficiência em função da energia de *band gap*



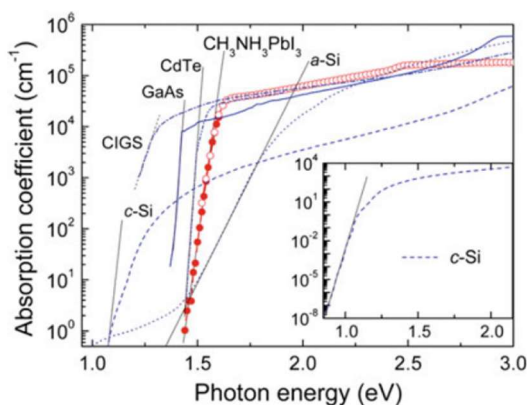
Fonte: [39]

Para uma célula típica de perovskita $CH_3NH_3PbI_3$, com energia de band gap 1.55-1.6V, a máxima eficiência pode atingir 31% [24]. Para alcançar o máximo limite de Shockley-Quieser [35], a Figura 12 mostra que entre 1.1 e 1.4eV, η_{max} atinge 33%. O decréscimo na eficiência para valores maiores de E_g se dá principalmente pela diminuição da quantidade de fótons coletados e no caso contrário pela baixa energia dos pares e pela energia perdida através do processo de termalização.

2.3.2 Efeitos de não idealidade

Para uma célula solar, a energia de band gap não é um valor fixo, mas contém alguns sub níveis de E_g , estes níveis contribuem muito pouco para a coleta de fótons, porém desempenham grande papel na recombinação de e^-/h^+ . Assim a curva de energia de absorção de fótons deve ser o mais próximo de um degrau, a Figura 13 abaixo mostra uma comparação entre os diferentes tipos de células.

Figura 13 – Coeficiente de absorção para diferentes materiais



Fonte: [39]

Estes sub níveis de energia originam-se de diversas fontes, podendo ser impurezas, desordem na posição dos íons, características vibracionais dos átomos, etc. Estas anormalidades perturbam a rede cristalina e alteram o potencial visto pelos átomos.

2.3.3 Camada transportadora de carga

Estas camadas promovem um contato seletivo através de barreiras de potencial, formadas pela diferença entre as bandas de valência e condução. A camada condutora de elétrons (ETL) deve permitir a passagem de elétrons e bloquear a passagem de lacunas, já a camada HTL, deve permitir a passagem das lacunas e bloquear os elétrons.

A adição destas camadas provoca o surgimento de duas novas faces de recombinação, na interface entre a camada de absorção e as duas de transporte. Este tipo de recombinação é conhecida por recombinação de superfície, e deve ser minimizada. A escolha de materiais com baixa

velocidade de recombinação é fundamental. A utilização de camadas ETL e ETH mais dopadas pode minimizar o efeito da recombinação, pois aumentam a condutividade da camada, diminuindo o tempo para os portadores se recombinarem.

3 METODOLOGIA

Neste trabalho foi realizado uma análise gráfica para uma típica estrutura de célula perovskita p-i-n, onde foi utilizado o primeiro modelo analítico desenvolvido (Sun *et al*, 2015) capaz de descrever o comportamento do dispositivo através de poucos parâmetros, e de caracterizar, mostrar e servir como fonte para uma primeira otimização. Onde é possível analisar de forma mais clara e intuitiva a participação das principais propriedades responsáveis pelo desempenho da célula de perovskita (PSC), como a dependência na posição da geração do par e^-/h^+ , o papel das camadas de transporte “p” e “n” na recombinação de cargas, a tensão entre camadas de transporte responsável pela coleta de elétrons e buracos, as velocidades de deriva, espessura da camada de absorção, etc.

3.1 MODELO ANALÍTICO

Para este modelo, algumas simplificações foram realizadas, porém sem grandes consequências, como poderá ser visto posteriormente, uma delas é a consideração de camadas de transporte de elétrons e buracos ideais para cargas majoritárias, sendo assim, um modelo analítico para deriva de e^- e h^+ para camada de transporte pôde ser desenvolvido:

$$D \frac{\partial^2 n(x)}{\partial x^2} + \mu E(x) \frac{\partial n(x)}{\partial x} + G(x) - R(x) = 0 \quad (7)$$

$$D \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu E(x) \frac{\partial p(x)}{\partial x} + G(x) - R(x) = 0 \quad (8)$$

Onde:

$n(x)/p(x)$ = Concentração de elétrons e buracos

D e μ = Coeficientes de difusão e mobilidade

$G(x)$ = Dependência de geração de pares pela posição

$R(x)$ = Recombinação na camada de absorção, aqui aproximada para zero.

$E(x)$ = Campo elétrico na camada de absorção

Com:

$$E(x) = \frac{(V_{bi} - V)}{t_0} \quad (9)$$

$$G(x) = G_{eff} e^{-x/\lambda_{ave}} \quad (10)$$

As equações (7) e (8) foram resolvidas analiticamente em detalhes na seção *Supplementary Information* de [24] e [40]. Esta solução fornece uma completa descrição da curva I-V para PSC, como mostrado abaixo:

$$J_{dark} = (\alpha_f \cdot J_{f0} + \alpha_b \cdot J_{b0}) (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (11)$$

$$J_{photo} = qG_{max}(A - B e^{-m}) \quad (12)$$

$$J_{light} = J_{dark} + J_{photo} \quad (13)$$

Onde:

$$\frac{1}{\alpha_f} = \frac{e^{V'} - 1}{V'} + \beta_f \quad (14)$$

$$\frac{1}{\alpha_b} = \frac{e^{V'} - 1}{V'} + \beta_b \quad (15)$$

$$A = \alpha_f \left(\frac{(1 - e^{V'-m})}{V' - m} - \beta_f \right) \quad (16)$$

$$B = \alpha_b \left(\frac{(1 - e^{V'+m})}{V' + m} - \beta_b \right) \quad (17)$$

$$V' = \frac{q(V - V_{bi})}{kT} \quad (18)$$

$$\beta_{f(b)} = \frac{D}{t_0 S_{f(b)}} \quad (19)$$

$$m = \frac{t_0}{\lambda_{ave}} \quad (20)$$

$$|J_{f(b)}| = q S_{f(b)} \Delta n(p) \quad (21)$$

Com:

$f e b$ = Do inglês *front e back*.

$J_{f(b)}$ = Velocidade efetiva de recombinação de cargas minoritárias nas camadas bloqueadoras.

$\Delta n(p)$ = Excesso de concentração de cargas minoritárias.

$S_{f(b)}$ = Velocidade de recombinação com as camadas transportadoras.

t_0 = Espessura da camada absorvedora.

$J_{f0(b0)}$ = Corrente de recombinação de diodo nos contados da frente e de trás.

V_{bi} = Tensão formada entre as camadas de transporte.

D = Coeficiente de difusão.

G_{max} = Máxima absorção.

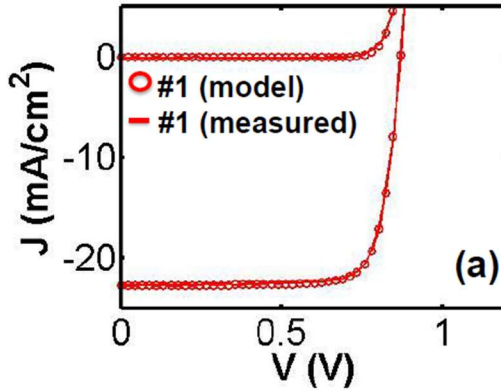
λ_{ave} = Distância média para absorção da onda incidente.

Os modelos foram validados através de um processo de ajuste, onde os parâmetros não conhecidos das equações foram escolhidos de tal forma que a curva simulada se assemelhasse com as medidas de um protótipo de célula, através do uso da função “Isqcurvefit” do software MATLAB® (apêndices [24]). Outros parâmetros foram retirados de estudos prévios, onde G_{max} é obtido através da integração da absorção de fótons pelo método da matriz de transferência [41], $D \approx 0.05 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ é conhecido do material, tanto para elétrons como buracos [42], V_{bi} é retirado através do cruzamento entre as IV curvas [43] e por $S_{f(b)}$ por $J_{photo} = J_{light}(G, V) - J_{dark}(V)$. A curva experimental e a ajustada por “Isqcurvefit” são apresentadas na Figura 14, o erro absoluto entre elas é de apenas 0.1%.

O modelo de célula escolhido para o estudo neste trabalho foi o p-i-n. A escolha deste deve-se ao fato de sua maior eficiência pré-otimização ((pin), eficiência = 15.7%, JCS = 22.7 mA/cm², VCA =

0.85V, FF = 81%). (ppn), eficiência = 11.1%, JCS = 21.9 mA/cm², VCA = 0.75V, FF = 64%). (nip), eficiência = 15.4%, JCS = 21.5 mA/cm², VCA = 1.07V, FF = 67%). (npp), eficiência = 8.6%, JCS = 17.6 mA/cm², VCA = 0.84V, FF = 58%) [24] e para futuras comparações com [40], onde a otimização é realizada simultaneamente para as 8 propriedades físicas do material e a espessura da camada de absorção t_o .

Figura 14 – Curva de ajuste



Fonte: [24]

3.2 OTIMIZAÇÃO

Para otimização unidimensional e bidimensional, foi desenvolvido um programa em MATLAB®, no qual as equações analíticas de J_{dark} e J_{photo} para PSC p-i-n são transcritas. Os cálculos destas correntes são realizados repetidas vezes através de um processo de varredura das variáveis, aqui é considerado que para maioria delas, não existe um limite físico para o aperfeiçoamento de suas propriedades, portanto os limites inferiores e superiores são dados por um fator de expansão [40] e compressão (FB - *Factor Boundary*), aplicado sobre os parâmetros encontrados por Sun et.al [24] (Tabela 1), e calculados nas equações (22) e (23).

$$X_{k-min} = (1/FB) \cdot X_{k-in} ; k = 1...9 \quad (22)$$

$$X_{k-max} = (FB) \cdot X_{k-in} ; k = 1...9 \quad (23)$$

Onde:

X_{k-in} = Valor proposto por Sun et al para K-ésima variável.

X_{k-min} = Limite inferior para k-ésima variável.

X_{k-max} = Limite superior para k-ésima variável.

Os limites calculados por (22) e (23) são utilizados posteriormente para análise gráfica de eficiência e são apresentados na Tabela 1 a seguir. Valores de $V_{bi} > 1.4$ não promovem aumento adicional na eficiência simulada [40], por isso, para evitar valores altos e não realísticos, um limite superior é imposto, $V_{bi,max} = 1.4V$.

Tabela 1 - Limites de simulação

Parâmetros	Valor Sun et al	Limite inicial	Limite Final	
S_f	2,00E+02	1,25E+00	3,20E+04	cm/s
S_b	1,92E+01	1,20E-01	3,07E+03	cm/s
Δ_n	8,43E+06	5,27E+04	1,35E+09	$1/cm^3$
Δ_p	1,30E+08	8,13E+05	2,08E+10	$1/cm^3$
V_{bi}	0,78	0,00	1,40	V
D_n	5,00E-02	3,13E-04	8,00	cm^2/s
D_p	5,00E-02	3,13E-04	8,00	cm^2/s
t_0	450	2,81	7,20E+04	nm
λ_{ave}	100,0	0,63	1,60E+04	nm
G_{max}	23	-	-	mA/cm^2
J_{f0}	2.7E-13	-	-	cm/s
J_{b0}	4E-13	-	-	cm/s

Fonte: Adaptado de [24] e [40]

Para este trabalho foi escolhido $FB = 160$, embora não seja possível com o conhecimento e técnicas atuais alcançar tais limites nas dimensões ou propriedades destas 9 variáveis, acredita-se que, com o amadurecimento das pesquisas, ser possível no futuro, embora o estado da arte já possa ser alcançado com a utilização de um $FB = 22$ [40]. Sendo assim, este fato realça a importância das análises gráficas uni e bidimensionais realizadas a seguir, olhando o comportamento gráfico da eficiência energética da célula (η), será possível reconhecer as

propriedades que mais influenciam em sua eficiência, e assim priorizar esforços para melhorar suas características.

Para análise gráfica, são escolhidas uma ou duas variáveis por simulação, totalizando 45 gráficos para as $X_1 \dots X_9$ possíveis escolhas. Os elementos variam entre $X_{k(0)-min} < X_{k(n)} > X_{k(i)-max}$ com i passos igualmente espaçados, enquanto as variáveis restantes permanecem fixas com valores dados por X_{k-in} . Os valores para i podem ser colhidos arbitrariamente, pois eles representam a resolução gráfica e consequentemente o número de simulações.

O ponto de máxima eficiência de operação para a célula é o mesmo do máximo ponto de potência (MPP) e é encontrado pela equação (24), a máxima eficiência é dada por (26).

$$P_{\max(i,j)} = \max[J_{light}(X_1 \dots X_9) \cdot V_d] \quad (24)$$

$$V_d = 0 \dots 1.4V \quad (25)$$

$$\eta_{\max(i,j)} = P_{\max(i,j)} / G_{nor1.5} \quad (26)$$

Onde:

$$J_{light} = J_{photo} - J_{dark} \quad (27)$$

V_d = tensão de terminal

$G_{nor1.5}$ = Irradiação solar normalizada com massa de ar 1.5

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização unidimensional

Primeiramente uma análise unidimensional foi realizada para avaliar a influência direta na eficiência (η) de cada uma das 9 variáveis separadamente, permitindo uma primeira avaliação e compreensão do peso que cada uma exerce.

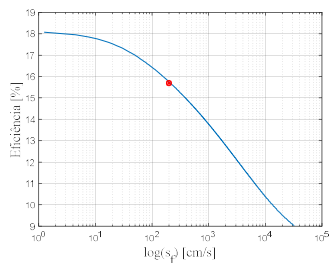
Os gráficos a) e b) da Figura 15 mostram a variação de $\eta\%$ com a mudança nas velocidades de recombinação de superfície frontal (S_f) e de fundo (S_b) respectivamente. Alterações em S_f resultam em grandes variações na eficiência, para um $FB = 160$, essa amplitude chega a 9%. Partindo do ponto vermelho, retirado de Sun et.al [24], observa-se uma melhora disponível de $\sim 2\%$ para uma redução de uma potência de 10 em S_f . Estes resultados já eram esperados, uma vez que é do conhecimento da comunidade científica que um dos principais fatores limitadores são a velocidade de recombinação nas superfícies. S_b , para este modelo inicial, não apresenta acréscimo significativos na eficiência, uma vez que S_b é aproximadamente 10 vezes menor que S_f . Um aumento equivalente para S_b e S_f (piora nos valores), resulta em uma maior degradação em η quando aplicado sobre S_f , isto pode ser explicado pelo fato da maioria dos pares elétron-buracos serem gerados muito próximos a superfície frontal e assim a concentração de cargas minoritárias na parte de baixo da célula é muito menor.

Em c) e d) temos a concentração de cargas minoritárias “n” (Δn) e “p” (Δp), da mesma forma que S_f e S_b , ambas, influenciam na corrente de recombinação J_{dark} [24][40], onde devido à proximidade a superfície na formação dos pares e a elevada velocidade de S_f , Δn apresenta um peso maior. Por apresentarem uma significância menor e já se encontrarem muito próximos do ponto de máxima eficiência (ponto ideal para esta variável), à primeira vista, esforços para aperfeiçoar estas propriedades para este modelo, não devem ser prioridade.

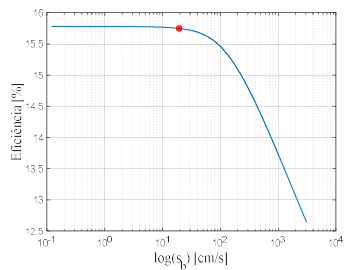
A variável mais representativa, V_{bi} é responsável pela difusão dos elétrons e buracos às respectivas camadas de condução, evitando o acúmulo de cargas e a recombinação no contato errado ou na camada de absorção. Pequenas alterações em seu valor causam grande impacto em η , um incremento de apenas 0,2V o separa de seu ponto ideal e atribui uma melhora de 1% em η . Assim como uma diminuição dos mesmo 0.2V provoca uma degradação de 4%.

Figura 15 – Análise gráfica unidimensionalis

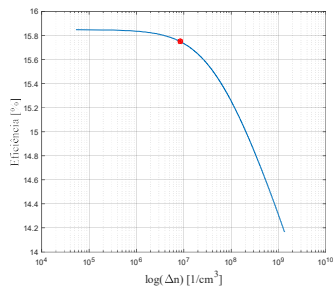
a)



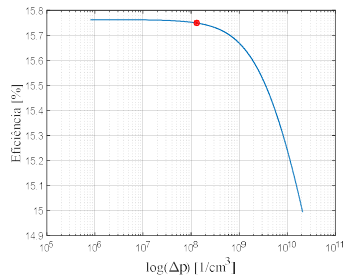
b)



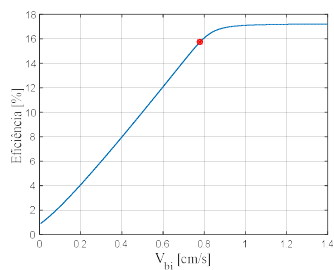
c)



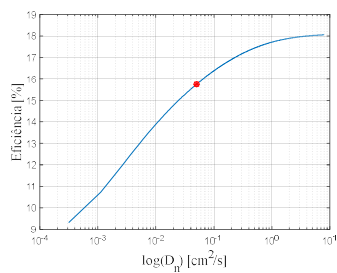
d)

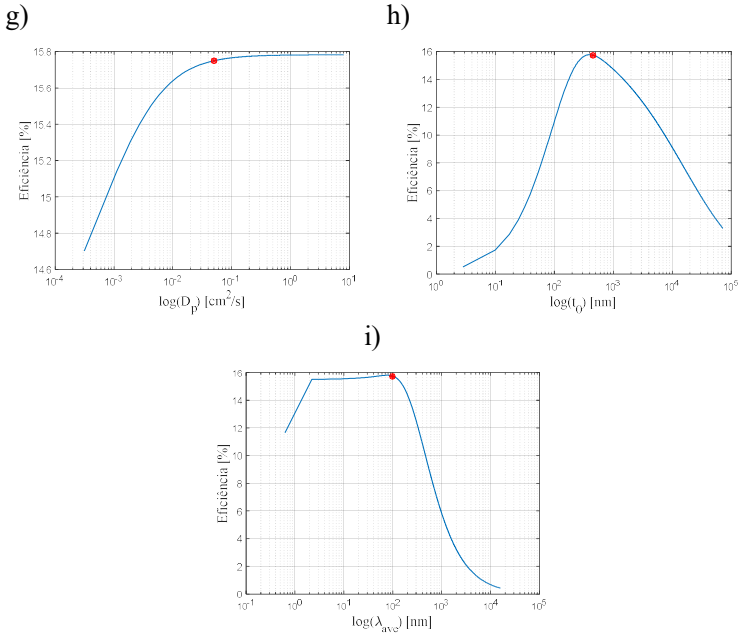


e)



f)





Fonte: adaptado de [40]

Aperfeiçoando o coeficiente de difusão dos elétrons D_n (Figura 15 f)) em uma ordem de magnitude, resulta em um acréscimo de quase 2% em η , uma vez que esta variável é um dos parâmetros mandatórios no decréscimo de FF para células do tipo I. Aperfeiçoamento em D_p (g)) levam a melhoras irrelevantes, uma vez que altos coeficientes de difusão para buracos não são necessários, pois o par elétron-buraco é gerado muito próximo a camada condutora do tipo p, mas longe da camada tipo n.

No caso de t_0 (h), ele já se encontra muito próximo do ponto ideal de $\approx 450\text{nm}$, esta espessura ideal é resultado da relação entre intensidade de campo elétrico, que é inversamente proporcional a t_0 e cuja principal atribuição é evitar a recombinação de e^-/h^+ , e a capacidade de absorver luz solar, camadas absorvedoras muito estreitas não são capazes de absorver comprimentos de ondas maiores.

A velocidade de decaimento médio de onda (λ_{ave}) e t_0 são correlacionados, uma vez que a espessura da camada de absorção se encontra em seu ponto ideal, um aumento em λ_{ave} provoca a diminuição da absorção de luz e uma alta degradação na eficiência, a diminuição desta

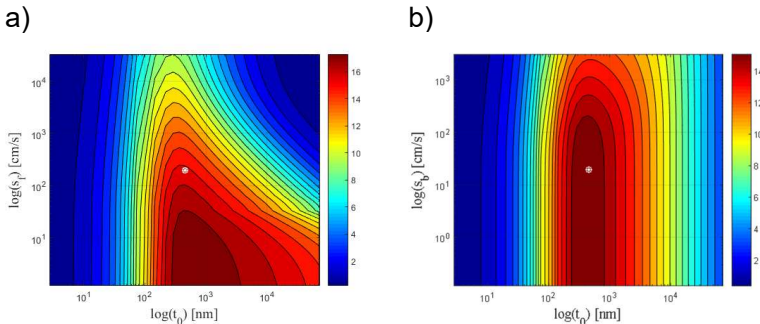
média expande a banda de luz absorvida, porem a energia de onda aumenta e o par gerado se aproxima da superfície da célula, o que provoca uma degradação em FF por recombinação na camada condutora tipo-p.

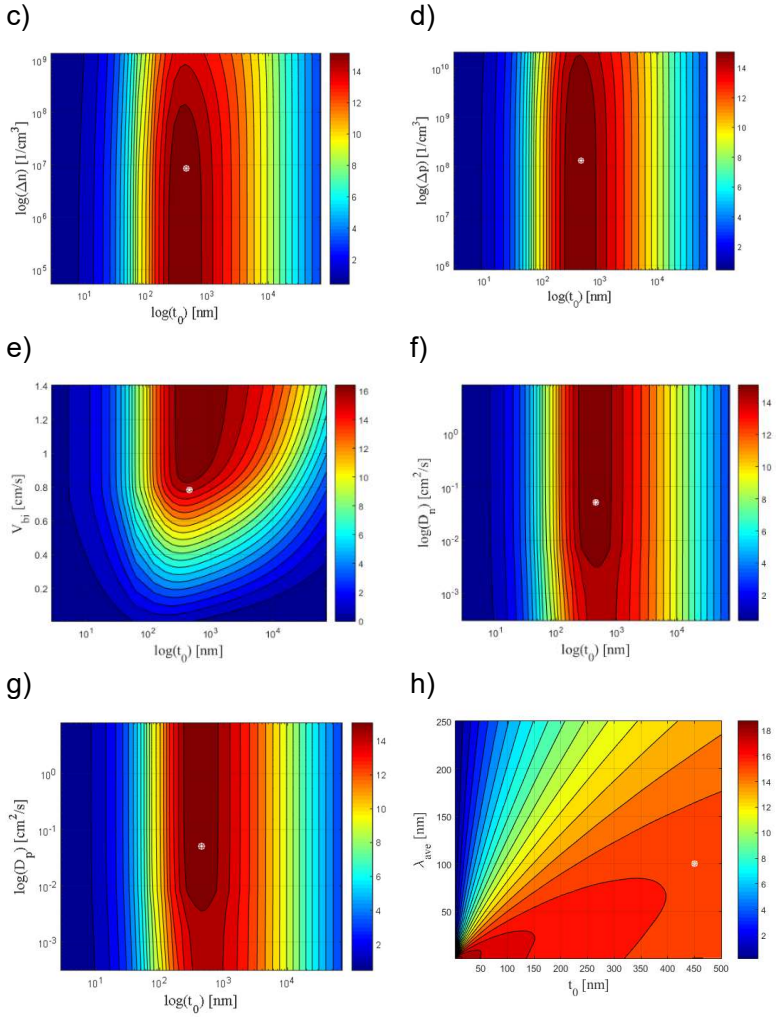
4.2 Otimização bidimensional

Nesta seção será feita a análise de eficiência para gráficos bidimensionais, a fim de encontrar correlações entre variáveis que podem ter passado despercebidas no tópico anterior.

A série de imagens a seguir Figura 16, mostram a inexistência de novos pontos de máxima eficiência (PME) que poderiam ter surgido com a interação de duas variáveis, ou seja, os PME dos gráficos de duas variáveis $t_0 \times (S_f, S_b, \Delta_n, \Delta_p, V_{bi}, D_n, D_p)$ são os mesmos encontrados na análise unidimensional feita anteriormente, exceto para o caso da figura (h). A adição de nano partículas plasmônicas na região de absorção aumenta a captura de luz e assim reduz λ_{ave} [40], essa diminuição permite a construção de t_0 cada vez mais finos sem degradar o espectro de absorção da luz e incrementando o campo elétrico entre as camadas condutoras. Este incremento em E, corresponde uma melhora de $\eta \approx 3\%$ onde antes não podiam ser alcançadas pela manipulação separadamente das variáveis, uma vez que ambas se encontravam em seu ponto máximo. Camada de perovskita podem ser manufaturadas de diversas maneiras, o método extração solvente-solvente permite camadas inferiores a 20nm sem o surgimento de *pinholes* que promovem o surgimento de correntes de curto entre “p” e “n” [40][44], enquanto por métodos tradicionais, como impressão a mínima espessura é muito maior[45].

Figura 16 – Influência da espessura da região de coleta na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula



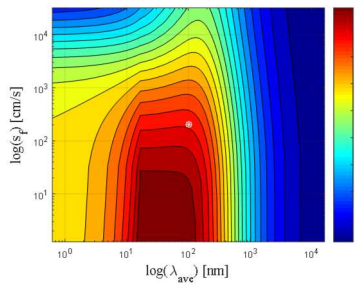


Fonte: Autor

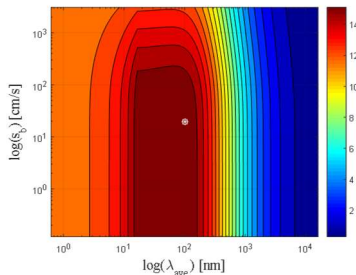
A Figura 17 a seguir, mostra o restante das possíveis combinações dois a dois de λ_{ave} , a análise destes gráficos mostra a inexistência de novos MPP, mantendo o mesmo comportamento para análise unidimensional.

Figura 17 – Influência da velocidade de decaimento médio de onda na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula

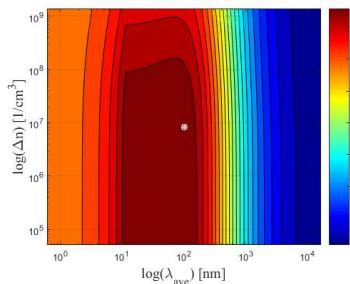
a)



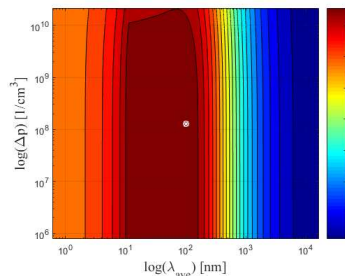
b)



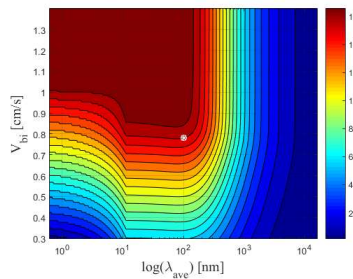
c)



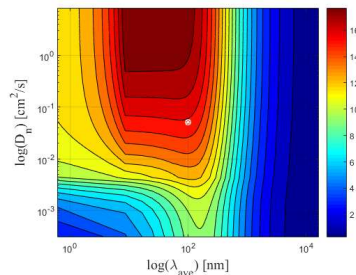
d)



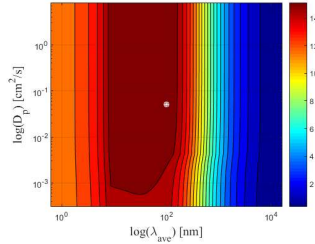
e)



f)



g)

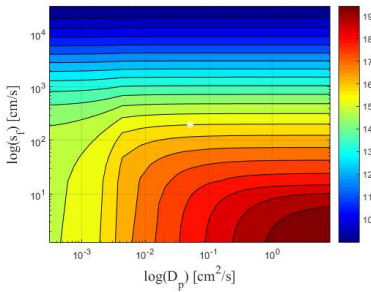


Fonte: Autor

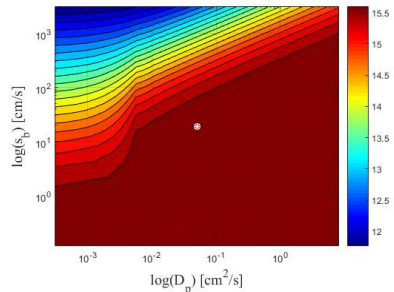
Nos gráficos (Figura 18) vemos a dependência de D_p com S_f (a) e D_n (f), normalmente a melhora em D_p não promove ganho de eficiência, porém em ambos os casos citados acima, quando estas duas variáveis estão em PME, a melhora em D_p fornece uma elevação de eficiência de aproximadamente 1%. A explicação para esta melhora, vem do fato da produção de elétrons e buracos se darem em pares, quando se tem uma alta recombinação de elétrons decorrente de S_f e D_n , o “gargalo” da eficiência é causado pela falta de elétrons, sendo assim, medidas para melhorar a taxa de recombinação para portadores de carga positiva não surgem efeito. Quando D_p ou S_f são otimizados, o “gargalo” passa a ser o número de buracos, portanto, otimizações para reduzir sua recombinação tornam-se eficientes.

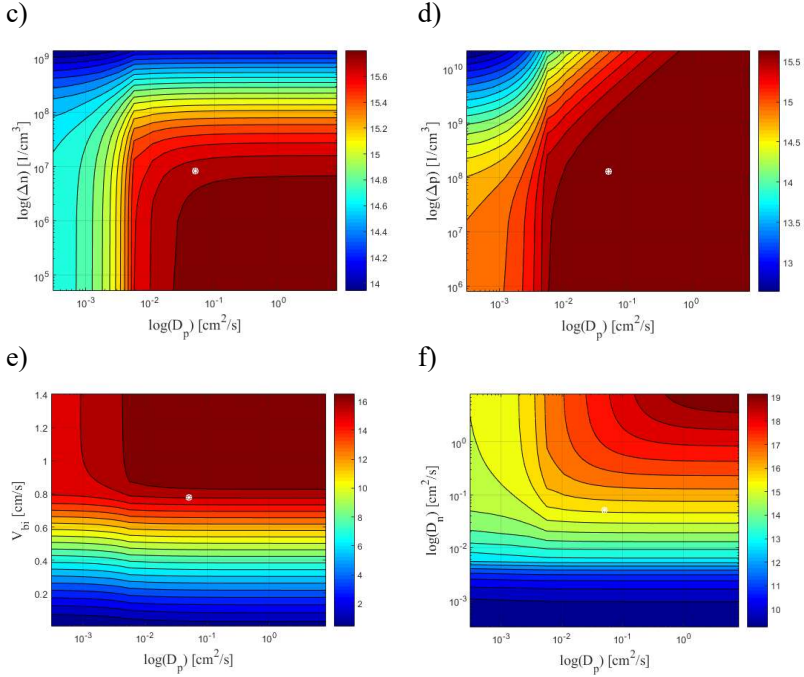
Figura 18 – Influência do coeficiente de difusão de buracos na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula

a)



b)



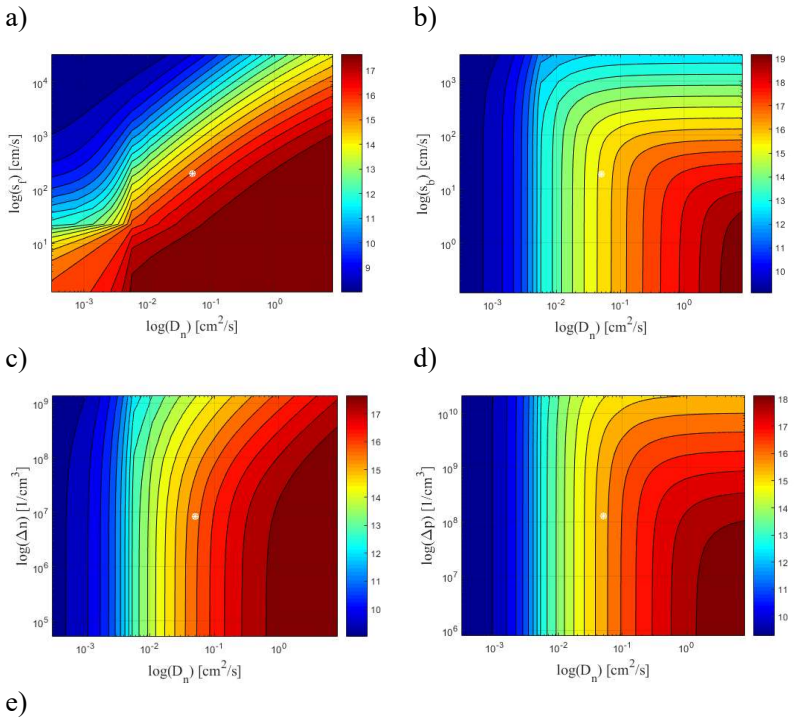


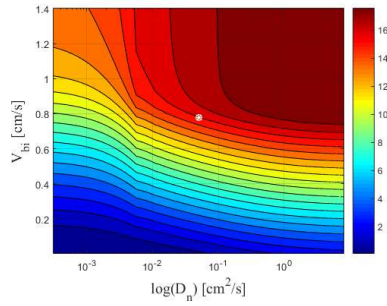
Fonte: Autor

A

Figura 19 b) mostra que a melhora em D_n , que promove a diminuição na taxa de recombinação de elétrons, possibilita o ganho de eficiência com a diminuição de S_b , mais uma vez, pelo fato da troca da carga que atua como limitante. Esta troca ocorre onde as curvas equipotenciais são mais acentuadas, o mesmo comportamento é observado para figura d).

Figura 19 - Influência do coeficiente de difusão de elétrons na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula

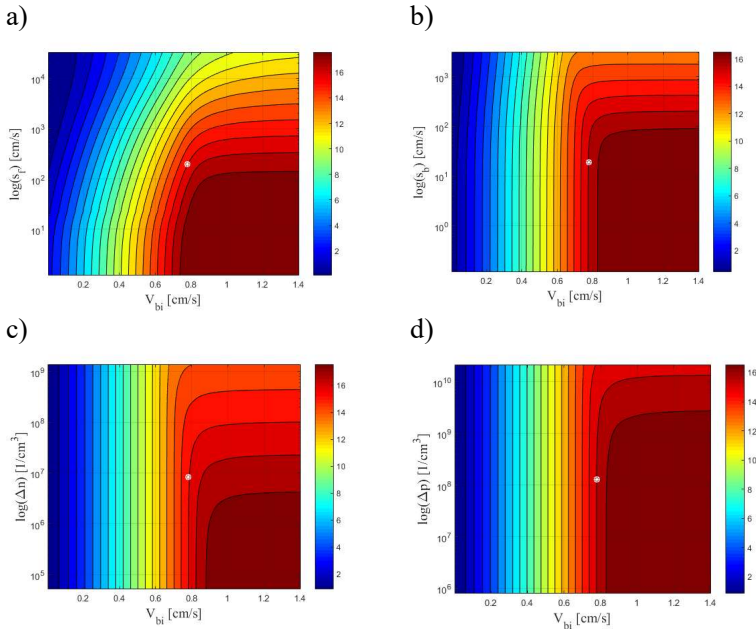




Fonte: Autor

Em Figura 20 a), b), c) e d), observa-se a importância de V_{bi} para deriva do par e^-/h^+ , a queda para $V_{bi} < 0.5$ causa tamanha degradação que inviabiliza praticamente qualquer possível melhora pela manipulação das outras 9 variáveis.

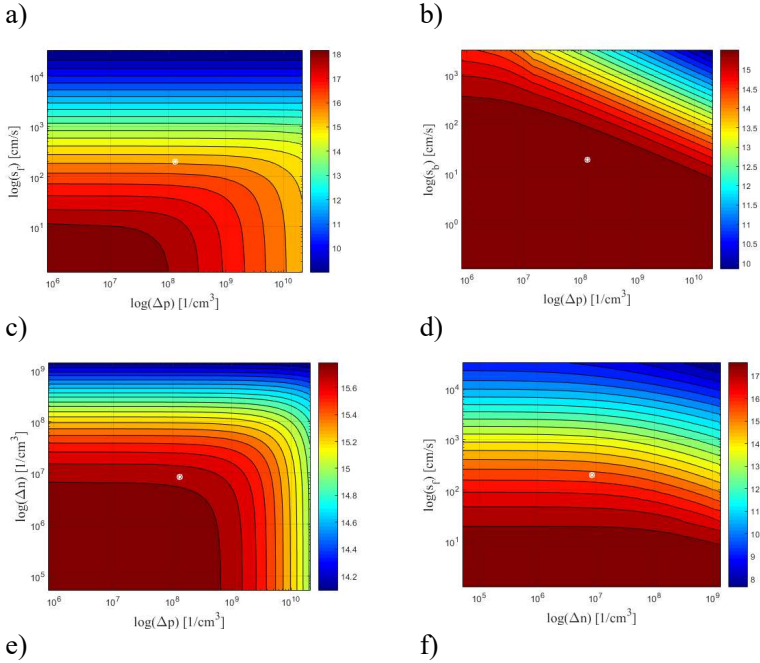
Figura 20 - Influência da tensão de *built-in* na participação das demais variáveis sobre a eficiência energética da célula

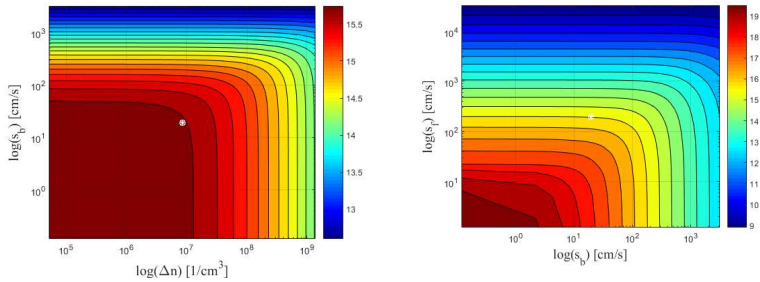


Fonte: Autor

Mais uma vez, agora na figura Figura 21 a), c) e f), pode-se observar que os pontos onde as curvas equipotenciais tem maior variação angular representam o local onde eletrons e buracos contribuem igualmente para a corrente de recombinação. Para as figuras restantes, a interação entre as duas variáveis não promovem nos pontos de máxima eficiência.

Figura 21 – Resultado para simulação bidimensional para as demais possíveis combinações sobre a eficiência energética da célula





Fonte: Autor

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho de conclusão de curso foi fazer um estudo geral sobre as tecnologias disponíveis de células solares, entender seu princípio de funcionamento e principalmente os fatores que influenciam o seu desempenho, focando nas emergentes células de perovskita.

A partir do estudo realizado por Sun *et al* no qual é apresentado pela primeira vez um modelo analítico para a corrente em células de perovskita, foi desenvolvido um programa em MATLAB®, com a finalidade de simular estas equações e compreender a influência de cada variável na eficiência final.

Através da análise dos gráficos foi possível verificar a influência e a importância de otimizar a velocidade de recombinação com o material da camada frontal (S_f), a diferença de potencial entre as camadas condutoras V_{bi} e a espessura da camada absorvedora, juntamente com a comprimento de onda médio. Para este modelo, a melhora destes fatores podem gerar melhorias de até $\eta(\%) = 2.15, 1.5$ e $2,5$ respectivamente. Outro resultado interessante foram as diversas curvas onde pôde-se observar a curva onde ocorria o equilíbrio entre as velocidades de recombinação de elétrons e buracos, esta curva é importante pois indica qual carga pode estar atuando como limitante.

O próximo passo para este trabalho é realizar a mesma análise para as configurações p-p-n, n-p-p e n-i-p feitas aqui neste trabalho e também

a simulação de máxima eficiência vista em [40], procurando por possíveis pontos de operação com eficiências superiores as encontradas em p-i-n.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Report, “Next Generation Wind and Solar Power,” Paris, 2017.
- [2] “Solar resource maps,” *Solargis*, 2016. [Online]. Available: <http://solargis.com/>. [Accessed: 05-Feb-2017].
- [3] G. Meyers, “Photovoltaic Dreaming 1875–1905: First Attempts At Commercializing PV,” *December 31st*, 2014. [Online]. Available: <https://cleantechnica.com/2014/12/31/photovoltaic-dreaming-first-attempts-commercializing-pv/>. [Accessed: 01-Sep-2018].
- [4] A. Baker, “A History of Solar Cells: How Technology Has Evolved,” *Solar Power Authority*, 2016. [Online]. Available: <https://www.solarpowerauthority.com/a-history-of-solar-cells/>.
- [5] R. Baxter, N. Hastings, a. Law, and E. J. . Glass, “[No Title],” *Anim. Genet.*, vol. 39, no. 5, pp. 561–563, 2008.
- [6] A. Chodos, “April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell,” *APS NEWS*, vol. 18, no. 4, 2009.
- [7] K. Pickerel, “The long history of solar PV,” *Solar Power World*, 2018. [Online]. Available: <https://www.solarpowerworldonline.com/2018/01/long-history-solar-pv/>.
- [8] S. Fonash, S. Ashok, F. Joseph, and T. Raymond, “Solar cell,” *enciclopedia Britannica*. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/technology/solar-cell>.
- [9] D. Lenardic, “Photovoltaics - Historical Development,” *PV-resources*, 2015. [Online]. Available: <http://www.pvresources.com/en/introduction/history.php>. [Accessed: 10-Feb-2018].
- [10] “New Energy Outlook 2016,” *Bloomberg New Energy Finance*, 2016. [Online]. Available: <https://aboutbnfcom/>.
- [11] ITRPV, “International Technology Roadmap for Photovoltaic,” 2017.
- [12] L. M. Fraas, “Low-cost solar electric power,” *Low-Cost Sol. Electr. Power*, vol. 9783319075303, no. April, pp. 1–181, 2014.
- [13] “PV spot price,” *Trend Force Corp.*, 2018. [Online]. Available: <https://www.energytrend.com/solar-price.html>.
- [14] S. . Kasap, *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*, 1st ed. Prentice-Hall, Inc., 2001.
- [15] J. P. A. Bastos, *Eletromagnetismo para engenharia: Estática e quase estática*, 3rd ed. Florianópolis, SC: UFSC, 2008.
- [16] R. Eisberg and Reninsk, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 1st ed. Elsevier, 1976.
- [17] K. Ranabhat, L. Patrikeev, A. A. evna Revina, K. Andrianov, V. Lapshinsky, and E. Sofronova, “An introduction to solar cell

- technology,” *J. Appl. Eng. Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 481–491, 2016.
- [18] E. Zoco, “IHS Markit Analysts to Discuss Solar Industry Trends at SNEC PV Power Expo 2017 and its First Solar Workshop,” 2017.
- [19] G. Gourdin, “Solar Cell Technology : currnet state of the Art,” in *Green Chemistry*, 2007.
- [20] N. Rogers, “The True Cost of Solar Electricity,” 2017.
- [21] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 52),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, 2018.
- [22] “Photovoltaics Report, updated: 27 August 2018,” 2018.
- [23] A. Mohammad Bagher, “Types of Solar Cells and Application,” *Am. J. Opt. Photonics*, vol. 3, no. 5, p. 94, 2015.
- [24] X. Sun, R. Asadpour, W. Nie, A. D. Mohite, and M. A. Alam, “A Physics-Based Analytical Model for Perovskite Solar Cells,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 5, no. 5, pp. 1389–1394, 2015.
- [25] S. A. Samrana Kazim, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Michael Grätzel, “Perovskite as light harvester: a game changer in photovoltaics,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 53, no. 11, pp. 2812–24.
- [26] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, “Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition,” *Nature*, vol. 501, no. 7467, pp. 395–398, 2013.
- [27] J. M. Frost and A. Walsh, “Molecular Motion and Dynamic Crystal Structures of Hybrid Halide Perovskites,” *Springer Int. Publ. Awitserl.*, vol. 1, p. 17, 2016.
- [28] K. R. Adhikari, S. Gurung, B. K. Bhattarai, and B. Mari, “Dependence of perovskite solar cells performance on temperature and solar irradiation,” *Proceedings of 2015 IEEE International Renewable and Sustainable Energy Conference, IRSEC 2015*. 2016.
- [29] A. K. Mishra, J. Catalan, D. Camacho, M. Martinez, and D. Hodges, “Evaluation of physics-based numerical modelling for diverse design architecture of perovskite solar cells,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 8, pp. 0–9, 2017.
- [30] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, and J. Huang, “Electron-hole diffusion lengths >175um in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals.pdf,” *Science*, pp. 80–88, 2015.
- [31] Y. Zhou and A. Gray-Weale, “A numerical model for charge transport and energy conversion of perovskite solar cells,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 6, pp. 4476–4486, 2016.
- [32] W. Nie *et al.*, “High-Efficiency Solution-Processed Perovskite Solar Cells with Millimeter-Scale Grains,” *Sci. (80-.)*, vol. 347, no. 6221, pp. 522–525, 2015.

- [33] M. A. Cappelletti, G. A. Casas, and G. A. Casas, "Study of the reverse saturation current and series resistance of p-p-n perovskite solar cells using the single and double-diode models," 2018.
- [34] F. Fu *et al.*, "Perovskite Solar Cells in Substrate Configuration," *Nat. Energy*, vol. 1, no. December, 2016.
- [35] I. Mesquita, L. Andrade, and A. Mendes, "Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. May 2017, pp. 2471–2489, 2018.
- [36] S. Wahid, "Recent Advances in Physics-Based Analytical Modeling of Perovskite Solar Cells Sumaiya Wahid and Md . Kawsar Alam Speaker : Sumaiya Wahid Department of EEE , Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET)," no. November, 2018.
- [37] S. Wahid, M. Islam, and M. K. Alam, "Modeling and optimization of two-terminal Perovskite/Si tandem solar cells: A theoretical study," *2015 IEEE Int. WIE Conf. Electr. Comput. Eng. WIECON-ECE 2015*, pp. 235–238, 2016.
- [38] C. Chen *et al.*, "Cu(II) Complexes as p - Type Dopants in Efficient Perovskite Solar Cells † ‡," *ACS Energy Letters*, pp. 497–503, 2017.
- [39] W. Tress, "Maximum Efficiency and Open-Circuit Voltage of Perovskite Solar Cells," *Springer International Publishing Switzerland*, 2016.
- [40] R. R. & C. R. R. Manfred G. Kratzenberg, "Maximum efficiency of perovskite solar cells by material properties tuning and cell design: a multidimensional approach Manfred," no. August, pp. 1–22, 2017.
- [41] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganäs, "Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 487–496, 1999.
- [42] S. D. Stranks *et al.*, "Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber," *Science (80-.)*, vol. 342, no. 6156, pp. 341–344, 2013.
- [43] J. E. Moore, S. Dongaonkar, R. V. K. Chavali, M. A. Alam, and M. S. Lundstrom, "Correlation of Built-In Potential and<italic>I–V</italic>Crossover in Thin-Film Solar Cells," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 4, pp. 1138–1148, 2014.
- [44] Y. Zhou, M. Yang, W. Wu, A. L. Vasiliev, K. Zhu, and N. P. Padture, "Room-temperature crystallization of hybrid-perovskite thin films via solvent-solvent extraction for high-performance solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 15, pp. 8178–8184, 2015.
- [45] L. Zhuang, "Synergy of ammonium chloride and moisture on perovskite crystallization for efficient printable mesoscopic solar cells," *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.*, vol. 33, no. 4, pp. 647–648, 2017.

